

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-297437

⑮ Int. Cl.⁴

C 08 L 9/00
7/00

識別記号

LBD
LBD

庁内整理番号

A-6770-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)12月5日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 防振ゴム組成物

⑯ 特 願 昭62-133899

⑰ 出 願 昭62(1987)5月29日

⑱ 発 明 者 服 部 岩 和 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑲ 発 明 者 榑 原 満 彦 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑳ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

㉑ 代 理 人 弁理士 白井 重隆

明 細 書

1. 発明の名称

防振ゴム組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (イ) ランタン系列希土類金属触媒の存在下で重合して得られるシス-1, 4結合を90%以上含有するイソプレン-ブタジエン系共重合体20~90重量部と、(ロ) 天然ゴムおよび/またはポリイソブレンゴム80~100重量部とを含むことを特徴とする防振ゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ランタン系列希土類金属触媒の存在下に重合して得られるイソプレン-ブタジエン系共重合体と天然ゴムおよび/またはポリイソブレンゴムとからなる振動吸収特性および耐疲労特性に優れた防振ゴム組成物に関する。

(従来の技術)

従来、一般用防振ゴムは、天然ゴム、ジエン系合成ゴムの単体あるいはブレンドにより製造され

ている。

ところで、近年に至り、自動車工業の発展にもない、防振ゴムの性能はより大きな振動吸収特性を要求されるようになっており、特に低振動数の振動をも防振する要求が高まっている。

この一つの解決策として、ガラス転移温度(T_g)の低いゴム成分を配合することが知られている。

例えば、シリコンゴムまたはポリブタジエンゴムと、天然ゴムとをブレンドすることにより、防振特性を改良する試みがなされている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、これらのゴムあるいはゴム組成物により、低振動数の防振特性は改良されるが、従来のシリコンゴムまたはポリブタジエンゴムを配合したものでは、疲労特性に劣り実用に供しえない。

本発明は、前記従来の技術的課題を背景になされたもので、防振特性および疲労特性の両者を満足する防振ゴム組成物を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

すなわち、本発明は、(イ)ランタン系希土類金属触媒の存在下で重合して得られるシス-1,4結合を90%以上含有するイソプレン-ブタジエン系共重合体20~90重量部と、(ロ)天然ゴムおよび/またはポリイソプレンゴム80~10重量部とを含むことを特徴とする防振ゴム組成物を提供するものである。

本発明の(イ)イソプレン-ブタジエン系共重合体の製造に使用されるランタン系希土類金属触媒は、例えば(ハ)一般式 $L_n Y$ 、(式中、 L_n は周期律表の原子番号57~71の金属であり、 Y は $-R$ 、 $-OR$ 、 $-SR$ 、 $-NR_2$ 、リン酸塩、亜リン酸塩、 X または $RCOO-$ であり、ここで R は炭素数1~20の炭化水素基、 X はハロゲン原子を示す)で表されるランタン系希土類金属化合物(以下「(ハ)成分」という)と、(ニ)一般式 $A R^1 R^2 R^3$ (式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は同一または異なり、水素原子または炭素数1~8の炭化水素基であり、全てが水素原子ではない)

で表される有機アルミニウム化合物(以下「(ニ)成分」という)よりなる触媒系である。

これは、必要に応じて(ハ)ルイス酸(以下「(ハ)成分」という)および/または(ニ)ルイス塩基(以下「(ニ)成分」という)を含有することができる。

まず、(ハ)成分において、 L_n は、周期律表の原子番号が57~71のランタン系希土類元素であり、なかでもセリウム、ランタン、プラセオジウム、ネオジウムおよびガドリウムが好ましく、特にネオジウムが工業的に入手し易いので好ましい。

これらの希土類元素は、2種以上の混合物であってもよい。

また、 Y としては、アルキル、アルコキサイド、チオアルコキサイド、アミド、リン酸塩、亜リン酸塩、ハロゲンおよびカルボン酸塩の形であり、特にアルコキサイド、ハロゲン化物、カルボン酸塩が好ましい。

このうち、ランタン系希土類元素のアルキル型化合物としては、 $L_n R_3$ で表され、 R としてはベンジル基、フェニル基、ブチル基、シクロペ

ンタジエニル基などの炭素数1~20の炭化水素基を挙げることができる。

アルコール型化合物(アルコキサイド)としては、一般式 $L_n(OR)$ 、(式中、 L_n および R は前記に同じ)で表され、好ましいアルコールとしては2-エチルヘキシルアルコール、オレイルアルコール、ステアリルアルコール、フェノール、ベンジルアルコールなどが挙げられる。

チオアルコール型化合物(チオアルコキサイド)としては、一般式 $L_n(SR)$ 、(式中、 L_n および R は前記に同じ)で表され、好ましいチオアルコールとしてはチオフエノールが挙げられる。

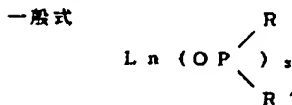
アミド型化合物(アミド)としては、一般式 $L_n(NR_2)$ 、(式中、 L_n および R は前記に同じ)で表され、好ましいアミンとしてはジヘキシルアミン、ジオクチルアミンが挙げられる。

前記希土類元素のリン酸塩としては、



(式中、 L_n は前記に同じであり、また R 、 R' は同一または異なり、前記 R に同じ)で表され、好ましくはトリス(リン酸ジヘキシル)ネオジウム、トリス(リン酸ジフェニル)ネオジウムが挙げられる。

前記希土類元素の亜リン酸塩としては、



(式中、 L_n 、 R 、 R' は前記に同じ)で表され、好ましくはトリス(亜リン酸ジヘキシル)ネオジウム、トリス(亜リン酸ジ(2-エチルヘキシル))ネオジウムが挙げられる。

ハロゲン型化合物としては、一般式 $L_n X$ 、

(式中、 L_n は前記に同じ、 X はハロゲン原子を示す)で表され、ハロゲン原子としては好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子である。

前記希土類元素のカルボン酸塩としては、一般式 $(RCOO)$ 、 L_n で表され、 R としては、炭素数1~20の炭化水素基であり、好ましくは塩

和および不飽和のアルキル基であり、かつ直鎖状、分枝状あるいは環状であり、カルボキシル基は1級、2級または3級の炭素原子に結合しているものである。具体的に好ましいカルボン酸の例としては、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、安息香酸、ナフテン酸が挙げられる。

これら(Ⅱ)成分の具体例としては、例えば三塩化ネオジム、三塩化ジジム（ネオジム72重量%、ランタン20重量%、プラセオジム8重量%の希土類金属の三塩化物の混合物）、2-エチルヘキサン酸・ネオジム、2-エチルヘキサン酸・ジジム、ナフテン酸・ネオジム、2,2-ジエチルヘキサン酸・ネオジム、ネオジムトリメタクリレート、ネオジムトリメタクリレートの重合体などが挙げられる。

(Ⅲ)成分である有機アルミニウム化合物は、前記一般式 $A \equiv R^1 R^2 R^3$ （ここで、 R^1 、 R^2 および R^3 は同一または異なり、水素原子または炭素数1～8の炭化水素基であり、全てが水素原子

ではない）で表される化合物であり、具体的にはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジプロピルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムジハイドライド、プロピルアルミニウムジハイドライド、イソブチルアルミニウムジハイドライドなどが挙げられる。

(Ⅳ)成分であるルイス酸としては、例えば一般式 $A \equiv R^4 X_m$ （式中、 R^4 は炭素数1～8の炭化水素基、 m は0～3の整数、 X は前記に同じ）で表されるハロゲン化アルミニウム化合物、ハロゲン元素およびスズ、チタンなどのハロゲン化合物が挙げられる。

このうち、特に好ましいのは、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジブチルアルミニウムクロライド、メチル

アルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキプロマイド、エチルアルミニウムジクロライド、およびこれらのプロマイド、アイオダイド化合物などである。

(Ⅴ)成分であるルイス塩基としては、アセチルアセトン、テトラヒドロフラン、ピリジン、 N 、 N -ジメチルホルムアミド、チオフェン、ジフェニルエーテル、トリエチルアミン、有機リン化合物、1価または2価のアルコール類が挙げられる。

本発明で使用するランタン系希土類金属触媒の組成は、通常、次の通りである。

(Ⅱ)成分/(Ⅲ)成分（モル比）は、10～150、好ましくは15～100であり、10未満では重合活性が低く、一方150を超えても重合活性への影響は少なく、経済的に不利である。

また、(Ⅲ)成分/(Ⅳ)成分（モル比）は、0～6、好ましくは0.5～5.0であり、6を超えると重合活性が低くなる。

さらに、(Ⅳ)成分/(Ⅴ)成分（モル比）は、0～20、好ましくは1～15であり、20を超える

と重合活性が低くなり好ましくない。

触媒成分として、前記(Ⅱ)、(Ⅲ)、(Ⅳ)、(Ⅴ)成分のほかに、必要に応じて共役ジエンを(Ⅱ)成分であるランタン系希土類元素化合物1モル当たり、0～50モルの割合で用いてもよい。触媒調製に用いる共役ジエンは、イソプレン、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンなどが用いられる。

触媒成分としての共役ジエンは必須ではないが、これを併用することにより触媒成分の触媒活性が一段と向上する。

触媒を調製するには、例えば溶媒に溶解した(Ⅱ)～(Ⅴ)成分、さらに必要に応じて共役ジエンを反応させることとなる。その際、各成分の添加順序は、任意でよい。これらの各成分は、あらかじめ混合、反応させ、熟成させることが重合活性の向上、重合開始誘導期間の短縮の意味から好ましいが、重合に際し溶媒およびモノマー中に直接触媒各成分を順次添加してもよい。

重合溶媒としては、不活性の有機溶媒であり、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香

炭化水素溶媒、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ブタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素溶媒、メチルシクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素溶媒、二塩化エチレン、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素溶媒およびこれらの混合物が使用できる。

重合温度は、通常、 -20°C ～ 150°C で、好ましくは 30°C ～ 120°C である。重合反応は、回分式でも、連続式でもよい。

なお、溶媒中の単量体濃度は、通常、5～50重量%、好ましくは10～35重量%である。

このようにして得られるイソブレン-ブタジエン系共重合体のミクロ構造は、イソブレン構造単位およびブタジエン構造単位のシス-1,4結合がそれぞれ90%以上であることが必要であり、90%未満では(ロ)天然ゴムとの相溶性が悪く、破壊特性が低下しやすく、ガラス転移温度が上昇し、さらに充分な防振特性が得られない場合がある。

なお、本発明の(イ)成分であるイソブレン-

(イ)20～90重量部、好ましくは30～80重量部、(ロ)80～100重量部、好ましくは70～200重量部であり、(イ)成分が20重量部未満では防振特性の充分な改良効果がみられず、一方(イ)成分が90重量部を超えると防振特性の改良効果は飽和しており、逆に耐疲労特性が悪くなる。

かくて、本発明では、(イ)イソブレン-ブタジエン系共重合体、ならびに(ロ)天然ゴムおよび/またはIRに、さらに乳化重合スチレン-ブタジエン共重合体、溶液重合スチレン-ブタジエン共重合体、低シス-1,4-ポリブタジエン、高シス-1,4-ポリブタジエン、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、クロロブレン、ハロゲン化ブチルゴム、NBRなどとブレンドして使用され、必要ならば芳香族系、ナフテン系、パラフィン系などのオイルで油展し、次いでカーボンブラック、シリカ、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、ガラス繊維などの充填剤、ステアリン酸、亜鉛華、老化防止剤、加硫促進剤ならびに加硫剤

ブタジエン系共重合体中のイソブレンとブタジエンとの共重合割合は、通常、イソブレン/ブタジエン(モル比) $=20/80\sim95/5$ 、好ましくは $30/70\sim90/10$ 程度である。

また、本発明で使用されるイソブレン-ブタジエン系共重合体の分子量は、広い範囲にわたって変化させることができるが防振ゴム製品として用いる場合、そのムーニー粘度(M_L1+1、100℃)は、通常、10～120、好ましくは15～100の範囲であるが、特に限定されるものではない。

本発明で使用される(イ)イソブレン-ブタジエン系共重合体は、必要に応じてクロロブレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、ミルセンなどのその他の共役ジエンを10重量%以下程度共重合したゴムであってもよい。

以上のような(イ)イソブレン-ブタジエン系共重合体と、(ロ)天然ゴムおよび/または合成ポリイソブレンゴム(IR)との重量割合は、

などの通常の加硫ゴム配合剤を加え、防振ゴム組成物となすことができる。

得られるゴム組成物は、成形加工後、加硫を行い、自動車のエンジン廻り、船舶用の防舷材、組み立てラインの精密位置決め用ストッパーなどの防振用などの広い範囲の防振用途に好適に使用することができる。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に何ら制約されるものではない。

なお、実施例中、部および%は、特に断らない限り、重量部および重量%を意味する。

また、実施例中の各種の測定は、下記の方法に拠った。

ムーニー粘度は、予熱1分、測定4分、温度 100°C で測定した(JIS K6300に準じた)。

重合体のミクロ構造は、赤外吸収スペクトル法(モレロ法)によって求めた。

引張特性および硬さは、下記配合処方によりゴム組成物を加硫し、JIS K6301に準じて測定した。

伸長疲労試験は、デマッチャー屈曲試験機を用い、0.7mmの切り込みを入れ、50%または100%伸長で繰り返し伸長屈曲させ、切断までの回数、ならびに切り込みなしで100%伸長で繰り返し伸長屈曲させ、切断までの回数で評価した。

回数の大きいほど良好である。

防振特性の評価は、加硫物をJIS K6301により静的剪断弾性率 G_s を求め、また同本製作所製の粘弾性スペクトロメーターを用い、振動数5Hzで測定した複素動的ヤング率の実数部(E' (5Hz))と振動数100Hzで測定した複素動的ヤング率の実数部(E' (100Hz))との比(静動比) [E' (100Hz)/ E' (5Hz)]で表し、 G_s が大きいほど、また静動比=[E' (100Hz)/ E' (5Hz)]が小さいほど良好である。

この熟成触媒を、イソブレン、1,3-ブタジエンのモノマー1.2×10⁴モルに対してネオジム原子1モルとなるように前記オートクレープ中に仕込み、60℃で7時間重合反応を行った。

重合転化率が100%であることを確認したのち、2,6-ジ-*n*-ブチルカテコール4gをメタノール5mlに溶かした溶液を添加して反応を終了させた。

次いで、得られたポリマー溶液をメタノール中に注ぎ、ポリマーを回収し、次いで60℃の真空乾燥機でポリマーを乾燥し、ポリマー480gを得た。このポリマーのムーニー粘度(MLV₁₊₁₀, 100℃)は、50であった。

得られたポリマー(以下「ポリマーA」という)の組成およびマイクロ構造を第1表に示す。

参考例2~5

1,3-ブタジエンとイソブレンとの量を変える以外は、参考例1と同様にして重合反応を実施し、ポリマーB~Eを得た。得られた各ポリマーのムーニー粘度、マイクロ構造を、あわせて第1表

配合処方

(部)

ポリマー	100
FEFカーボンブラック	30
亜鉛華	5
ステアリン酸	1
加硫促進剤CZ	2
(シクロヘキシル-ベンゾチアゾール-スルフェンアミド)	
イオウ	2

参考例1

内容積5Lの攪拌機付きオートクレープにチッ素雰囲気下でシクロヘキサン2,500g、イソブレン350gおよび1,3-ブタジエン150gを仕込み、60℃に調節した。

別容器に、(a)2-エチルヘキサン酸ネオジム/(b)トリイソブチルアルミニウム/(c)ジエチルアルミニウムクロライド/(d)アセチルアセトン(モル比)=1/40/4/2の割合で添加混合し、少量のイソブレンの存在下、50℃で30分間熟成して触媒を調製した。

に示す。

参考例6

参考例1と同様の方法により、イソブレン単重合体(ポリマーF)を得た。このポリマーのムーニー粘度、マイクロ構造を、第1表に示す。

実施例1~4

参考例1~4で得られたポリマーA~Dと、天然ゴム(NR)とを、前記配合処方に従って加硫し、その加硫物の加硫物性を第2表に示す。

比較例1~3

参考例5で得られたポリマーE、参考例6で得られたポリマーF、市販のポリブタジエン(日本合成ゴム製、BR01)を、前記配合処方に従って加硫し、その加硫物の加硫物性を第2表に示す。

実施例1~4と比較例1~3とから、本発明のイソブレン-ブタジエン系共重合体を配合したゴム組成物は、従来のポリブタジエン、ポリイソブレンに比較して伸長疲労が同等以上であり、制動比が優れていることが分かる。

比較例4

参考例1で得られたポリマーAを10重量部と、天然ゴム90重量部とをゴム成分として用い、第2表の配合処方に従って加硫し、その加硫物の加硫物を第2表に示す。

(以下余白)

第1表

ポリマー名称	イソプレン (%)	ブタジエン (%)	ムーニー粘度 (ML, 100℃)	マイクロ構造			
				イソプレン部 (%)		ブタジエン部 (%)	
				1,4-構造	3,4-構造	1,4-構造	1,2-構造
ポリマーA (参考例1)	68	32	50	96	4	98	2
ポリマーB (参考例2)	91	9	58	97	3	98	2
ポリマーC (参考例3)	48	52	60	96	4	99	1
ポリマーD (参考例4)	76	24	45	97	3	98	2
ポリマーE (参考例5)	0	100	41	-	-	98	2
ポリマーF (参考例6)	100	0	65	96	4	-	-
JSR-BR01	0	100	44	-	-	97	3

第2表

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 3	実施例 4	比較例 4
ポリマー種類 (部)								
ポリマー A	30	-	-	-	-	-	-	10
ポリマー B	-	90	-	-	-	-	-	-
ポリマー C	-	-	-	-	-	50	-	-
ポリマー D	-	-	-	-	-	-	30	-
ポリマー E	-	-	30	-	-	-	-	-
ポリマー F	-	-	-	30	-	-	-	-
JSR-BR01	-	-	-	-	30	-	-	-
天然ゴム (RSS#3)	70	10	70	70	70	50	70	90
加硫物性								
引張特性								
①モジュラス 100% (Kgf/cm ²)	32	35	33	38	29	35	30	45
②モジュラス 300% (Kgf/cm ²)	120	128	126	131	119	118	108	136
③引張強度 (Kgf/cm ²)	207	210	191	243	211	214	203	275
④破断時伸び (%)	500	480	440	490	500	490	520	520
硬さ (JIS A)	64	65	66	67	64	65	66	65
伸長疲労試験								
①100%伸長 (0.7 mm 切り込み) 回数	17,400	15,800	12,300	7,500	11,900	16,300	16,500	15,600
②50%伸長 (0.7 mm 切り込み) 回数	201,000	173,000	143,000	112,000	133,500	185,000	198,000	181,000
③100%伸長 (0.7 mm 切り込みなし) 回数	97,000	92,000	142,000	78,000	85,000	93,000	100,000	87,300
静的剪断弾性率								
G ₀ 室温 (MPa)	1.25	1.30	1.43	1.55	1.31	1.26	1.27	1.61
静動比								
E' (100Hz) / E' (5Hz)	1.10	1.11	1.04	1.24	1.10	1.09	1.11	1.28

〔発明の効果〕

本発明は、ランタン系希土類金属触媒を用いて得られるイソプレンーブタジエン系共重合体と天然ゴムおよび/またはポリイソブレンゴムとを特定の割合で含有するゴム組成物であり、公知の共役ジエン系重合体に比較して振動吸収特性および耐疲労特性に優れた加硫物が得られる。

特許出願人 日本合成ゴム株式会社

代理人 弁理士 白井 重隆